

明細書

紫外線硬化型樹脂組成物、塗料、インキ、接着剤、シール剤およびプライマー

マ一

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレン共重合物、エチレンプロピレンジエン共重合物などのポリオレフィン系樹脂からなるフィルム、シートまたは成形物の保護または美粧を目的として用いられる紫外線硬化型樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、ポリオレフィン系樹脂は、比較的安価で、優れた耐薬品性、耐水性、耐熱性等を有し、自動車部品、電気部品、建築資材、食品包装用フィルム等の材料として広い分野で使用されている。しかしながら、このような特徴を有しながら、ポリオレフィン系樹脂は、結晶性で且つ非極性であるが故に、塗装や接着を施すことが困難である。

[0003] このような難接着性なポリオレフィン系樹脂の塗装や接着には、ポリオレフィン系樹脂に対して強い付着力を有する塩素化ポリオレフィンが、従来よりバインダー樹脂として使用されている。例えば、20～40重量%まで塩素化した塩素化アイソタクチックポリプロピレンがポリプロピレンフィルムの印刷インキ用バインダー樹脂として提案されている(特許文献1参照)。また、20～40重量%まで塩素化した塩素化プロピレン-エチレン共重合体が、ポリオレフィンに対する印刷インキや接着剤用のバインダー樹脂として提案されている(特許文献2、特許文献3参照)。

[0004] さらには、カルボン酸および/またはカルボン酸無水物を含有する塩素含有率が5～50重量%の低塩素化プロピレン- α -オレフィン共重合体が、ポリオレフィン系成形品の塗装用プライマーやコーティング用のバインダー樹脂として提案されている(特許文献4、特許文献5参照)。

[0005] しかしながら、これら塩素化ポリオレフィン類は、トルエン、キシレン等の有機溶剤に溶解した形態で使用されることが大部分であるので、塗装時に大量の有機溶剤が大

気中に放出されて環境を汚染し、衛生面からも問題である。また、製膜時には高温で長時間の乾燥工程が必要であり、生産効率に劣るものである。

特許文献1:特公昭46-27489号公報

特許文献2:特開昭48-5507号公報

特許文献3:特開昭48-4534号公報

特許文献4:特開昭59-75958号公報

特許文献5:特開昭60-99138号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の課題は、ポリオレフィンに対して付着性が良好で、有機溶剤を含有せず、且つ作業効率に優れる、塗料、インキ、接着剤、シール剤あるいはプライマー用の紫外線硬化型樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記に示すとおりの紫外線硬化型樹脂組成物、塗料、インキ、接着剤、シール剤およびプライマーを提供するものである。

[0008] 1. (a) 塩素含有率が15~40質量%の塩素化ポリオレフィン5~35質量部、(b)脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート15~60質量部および(c)ポリプロピレンジグリコールジ(メタ)アクリレート5~80質量部を含有し、さらに(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計100質量部に対して、(d)脂肪族炭化水素系ジ(メタ)アクリレート0~1100質量部および(e)分子内に3~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性单量体0~600質量部を含有し、さらに(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分の合計100質量部に対して、(f)光重合開始剤1~15質量部を含有してなる紫外線硬化型樹脂組成物。

[0009] 2. 塩素化ポリオレフィン(a)が、不飽和カルボン酸成分およびその酸無水物成分から選択される少なくとも1種を0.3~10質量%含有してなる上記項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[0010] 3. 上記項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の塗料。

[0011] 4. 上記項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のインキ。

[0012] 5. 上記項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の接着剤。

[0013] 6. 上記項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のシール剤。

[0014] 7. 上記項1または2に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィン樹脂塗装用のプライマー。

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0016] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、必須成分である塩素化ポリオレフィン(a)、脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート(b)、ポリプロピレンジコールジ(メタ)アクリレート(c)および光重合開始剤(f)、ならびに任意成分である脂肪族炭化水素系ジ(メタ)アクリレート(d)および分子内に3~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性单量体(e)を含有してなる。

[0017] 本発明において、「(メタ)アクリレート」は「アクリレートまたはメタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリロイル基」は「アクリロイル基またはメタクリロイル基」を意味する。

[0018] 本発明に用いられる(a)成分である塩素化ポリオレフィンの塩素含有率は、15~40質量%である。塩素含有率が15質量%未満だと、他のアクリレート成分に対する溶解性が悪くなり、得られる組成物が良好な流動性を得られない。また、塩素含有率が40質量%を超えると、得られる組成物の基材に対する密着性が低下する。

[0019] 塩素化ポリオレフィンの製造に用いる原料のポリオレフィンとしては、ポリプロピレン、プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体等が好ましく、中でもメタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体が特に好ましい。

[0020] プロピレン・ α -オレフィンランダム共重合体における α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素原子数2、4~20の α -オレフィンが挙げられ、エチレンが好ましい。 α -オレフィンが2種類用い

られていてもよい。

[0021] ポリオレフィンの塩素化は、公知の方法で実施することができる。例えば、ポリオレフィンを塩素化反応溶剤に溶解し、触媒の存在下または紫外線の照射下において、常圧または加圧下に、50～150℃の温度で塩素ガスを吹き込み、反応させることにより行われる。

[0022] 塩素化反応に用いられる触媒としては、例えば、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシイソブチレートのようなパーオキサイド類や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類等が挙げられる。

[0023] 塩素化反応に用いる溶剤としては、ハロゲン化溶剤、例えばテトラクロロエチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が使用されるが、特にクロロホルムが好適である。

[0024] 本発明に用いられる(a)成分である塩素化ポリオレフィンが、不飽和カルボン酸成分(単位)およびその酸無水物成分(単位)から選択される少なくとも1種を含有していると、得られる組成物の顔料分散性が向上する。また、得られる組成物に他の極性樹脂を混合する場合に、相溶性が向上する。さらに、得られる組成物をプライマーとして用いる場合に、上塗り塗料との密着性が向上する。不飽和カルボン酸成分およびその酸無水物成分から選択される少なくとも1種の含有率は、0.3～10質量%であるのが好ましい。10質量%を超えると、得られる組成物の物性が低下するおそれがある。

[0025] このような不飽和カルボン酸成分(単位)およびその酸無水物成分(単位)から選択される少なくとも1種を含有する塩素化ポリオレフィン(以下、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンとも言う)を製造する方法としては、例えば、ポリオレフィンに、不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選択される少なくとも1種(以下、不飽和カルボン酸モノマーとも言う)をグラフト重合させた後に塩素化する方法や、ポリオレフィン

を塩素化した後に、この塩素化ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合させる方法等が挙げられる。

- [0026] ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合する方法は、ラジカル発生剤の存在下で該ポリオレフィンを融点以上に加熱溶融して反応させる方法(溶融法)、該ポリオレフィンを有機溶剤に溶解させた後にラジカル発生剤の存在下に加熱攪拌して反応させる方法(溶液法)等、公知の方法によって行うことができる。
- [0027] 溶融法の場合には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し、融点以上300°C以下の温度で反応させるので、操作が簡便である上、短時間で反応できるという利点がある。一方、溶液法においては、反応溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが好ましい。反応温度は100~180°Cであり、副反応が少なく、均一なグラフト重合物を得ることができるという特徴がある。
- [0028] 反応に用いるラジカル発生剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルパーカラート、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイドのようなパーオキサイド類や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類が挙げられる。
- [0029] また、反応に用いる不飽和カルボン酸モノマーとしては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸等が例示される。
- [0030] このようにして不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合させたポリオレフィン(以下、カルボキシル基含有ポリオレフィンとも言う)を、上記した塩素化法により塩素化することにより、カルボキシル基含有塩素化ポリオレフィンが得られる。
- [0031] 一方、ポリオレフィンを塩素化した後に、この塩素化ポリオレフィンに不飽和カルボン酸モノマーをグラフト重合する方法は、上記した溶液法に準じて反応を行えば良いが、反応温度は60~120°Cが好ましい。温度が低すぎると反応の進行が遅くなり、温度が高すぎると塩素化ポリオレフィンが分解するため好ましくない。
- [0032] 本発明に用いられる(b)成分の脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレートとしては、

例えば、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を混合して使用しても良い。

[0033] 本発明に用いられる(c)成分のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートとは、ポリプロピレングリコールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるものであり、ポリプロピレングリコールのプロピレンオキサイド付加モル数が2~20モルのものを用いることができる。これらは、1種単独または2種以上を混合して使用しても良い。

[0034] 本発明で任意成分として用いられる(d)成分の脂肪族炭化水素系ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を混合して使用しても良い。

[0035] 本発明で任意成分として用いられる(e)成分の、分子内に3~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性单量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を混合して使用しても良い。

[0036] 本発明に用いられる(f)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、メチルベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メチルベンゾイン、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキ

ノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフインオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルホスフインオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフインオキサイド等が挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を混合して使用しても良い。

[0037] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を製造する場合、上記した塩素化ポリオレフィンを乾固した後、脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート(b)およびポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(c)に溶解しても良いが、塩素化反応またはグラフト重合反応が終了した後、塩素化反応溶剤またはグラフト重合反応溶剤を留去し、脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート(b)およびポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(c)と置換しても良い。

[0038] 本発明に用いられる塩素化ポリオレフィン(a)の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計量の5~35質量%が好ましい。含有量が5質量%未満だと、基材に対する付着性が不足するおそれがある。一方、含有量が35質量%を超えると、溶解が困難になったり、組成物の粘度が高くなつて塗工性が悪くなるなどのおそれがある。塩素化ポリオレフィン(a)が、不飽和カルボン酸成分およびその酸無水物成分から選択される少なくとも1種を含有する場合も同様である。

[0039] 本発明に用いられる脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート(b)の紫外線硬化型

樹脂組成物中の含有量は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計量の15ー60質量%が好ましい。含有量が15質量%未満だと、基材に対する付着性や濡れ性が不足するなどのおそれがある。一方、含有量が60質量%を超えると、硬化塗膜の収縮が大きくなつて付着性が低下するおそれがある。

[0040] 本発明に用いられるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(c)の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計量の5ー80質量%が好ましい。含有量が5質量%未満だと、硬化塗膜の収縮が大きくなつて付着性が低下するおそれがある。一方、含有量が80質量%を超えると、硬化塗膜が軟らかくなるおそれがある。

[0041] 脂肪族炭化水素系ジ(メタ)アクリレート(d)は、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の任意成分であり、硬化塗膜の硬度を上げるために必要に応じて選択使用することができる。その含有量は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計100質量部に対して、1100質量部以下である。含有量が1100質量部を超えると、付着性が低下するおそれがある。

[0042] 分子内に3ー6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性单量体(e)は、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物中の任意成分であり、硬化塗膜の硬度を上げるために必要に応じて選択使用することができる。その含有量は、上記(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計100質量部に対して、600質量部以下である。含有量が600質量部を超えると、塩素化ポリオレフィンの溶解性が低下するおそれがある。

[0043] 本発明に用いられる光重合開始剤(f)の紫外線硬化型樹脂組成物中の含有量は、上記(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分の合計100質量部に対して、1ー15質量部である。含有量が1質量部未満だと、塗膜が十分に硬化しないおそれがある。一方、含有量が15質量部を超えると、不経済である。

[0044] なお、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、塩素化ポリオレフィン(a)から脱塩酸により発生する可能性のある塩酸を捕捉するために、安定剤としてエポキシ化合物を含有することができる。このようなエポキシ化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、2-メチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、4-クロロフェニルグリシジルエーテル、4-メトキシフェニルグリシジルエー

テル、2-ビフェニルグリシジルエーテル、1-ナフチルグリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、tert-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール#200ジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール#400ジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール#400ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ化合物の含有量は、塩素化ポリオレフィン(a)100質量部に対して、1-10質量部が好ましい。含有量が1質量部未満だと、塩酸を捕捉するのが不十分となるおそれがある。一方、含有量が10質量部を超えると、基材に対する付着性が不足するおそれがある。

[0045] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物の基材への塗布方法としては、ハケ塗り、エアースプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装、ディップコート、スピンドルコート、カーテンコート等の方法が用いられる。このようにして塗布された基材に紫外線を照射し、硬化塗膜を形成させる。

[0046] 上記紫外線照射には、通常当該分野で用いられている高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を用いることができる。

[0047] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、ポリオレフィンフィルム、シートおよび成形物等の塗料、インキ、接着剤およびシール剤等のバインダー用組成物として使用できる。また、ポリオレフィン樹脂塗装用のプライマーとしても使用できる。

[0048] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、そのままコーティングして用いても良いが、顔料やその他の添加剤を加えて混練、分散し、塗料やインキとして用いることができる。また、必要であれば、耐熱性や柔軟性の付与、顔料分散性の向上を目的として、ウレタン、ポリエステル、エポキシ、アクリル系のオリゴマー、アクリレートを混合して用いることもできる。

発明の効果

[0049] 本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、ポリオレフィンに対して付着性が良好である。また、有機溶剤を含有しないので、環境への負荷を低減できる。さらに、短時間の紫外線照射により硬化が可能であるので、作業効率に優れる。従って、塗料、インキ、接着剤、シール剤あるいはプライマー用の紫外線硬化型樹脂組成物として有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0050] 以下の製造例および実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0051] 製造例1

メタセン触媒を用いて製造されたプロピレン・エチレン共重合体(エチレン含量=4.4モル%)280gおよびクロロホルム2520gを、攪拌機を取り付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、110℃に加熱して樹脂を充分に溶解させた。次いで、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.4gを加え、塩素含有率が30質量%になるように塩素ガスを吹き込んだ。反応溶媒のクロロホルムを減圧下である程度留去した後に、安定剤としてp-tert-ブチルフェニルグリジルエーテルを樹脂固形分に対して5質量%加えた後、真空乾燥によりクロロホルムを完全に除去して塩素化ポリオレフィンの固形物を得た。

[0052] 製造例2

製造例1と同様の方法により、塩素含有率が15質量%の塩素化ポリオレフィン固形物を得た。

[0053] 製造例3

製造例1と同様の方法により、塩素含有率が40質量%の塩素化ポリオレフィン固形物を得た。

[0054] 製造例4

メンペンダット分率mmmmが0.95でMFR(メルトフローレート)が20のアイソタクチックポリプロピレン280g、無水マレイン酸16.8g、ジ-tert-ブチルパーオキサイド5.6gおよびトルエン420gを、攪拌機を取り付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、加熱攪拌しながら140℃で5時間反応を行った。反応終了後、

反応液を大量のメチルエチルケトン中に投入し、樹脂を析出させた。この樹脂をさらにメチルエチルケトンで数回洗浄し、未反応の無水マレイン酸を除去した。減圧乾燥後、得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレン280gおよびクロロホルム2520gを、攪拌機を取り付けたオートクレーブ中に加え、窒素置換を約5分間行った後、110°Cに加熱して樹脂を充分に溶解させた。次いで、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.4gを加え、塩素ガスを吹き込んだ。所定の塩素量を吹き込んだ後、反応溶媒のクロロホルムを減圧下である程度留去し、この高濃度溶液に安定剤としてtert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを樹脂固形分に対して5質量%添加した。この溶液を減圧乾燥してクロロホルムを完全に除去することにより、塩素含有率が3.0質量%で、無水マレイン酸成分とマレイン酸成分を合計で1.3質量%含有する無水マレイン酸変性塩素化ポリオレフィンの固形物を得た。

[0055] 実施例1

イソボルニルアクリレート60質量部およびポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレンオキサイド付加モル数=9モル、日本油脂株式会社製、商品名「ADP-400」)20質量部に、製造例1で得られた塩素化ポリオレフィン固形物20質量部を加え、80°Cで1時間溶解した。冷却後の溶液に、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア651」)を4質量部加えて溶解した。この溶液を、イソプロピルアルコールで脱脂した未処理OPP(二軸延伸ポリプロピレン)フィルムに、バーコーター#32で塗布した後、ウシオ電機製「マルチライトML-251A/B」(商品名)を用いて、紫外線を4cmの距離から5秒間照射した。硬化塗面上に、1mm間隔で素地に達する100個のマス目を作り、その上にセロハンテープを圧着させて塗面に対して90度の角度で引き剥がし、マス目の残存数を調べることにより付着性を調べた。付着性の評価結果を表1に示した。

[0056] 実施例2~9および比較例1~4

表1および表2に示す組成割合(質量部)で、実施例1と同様の操作により樹脂組成物を作製し、付着性を調べた。付着性の評価結果を表1および表2に示した。

[0057] [表1]

表 1

[0058] [表2]

表2

	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
製造例1 の樹脂			5		5	5
製造例2 の樹脂				40		
製造例3 の樹脂	5					
製造例4 の樹脂		5				
IBOA		15		55		15
CHA	15		10		15	
ADP-400	80		85		80	
12PGDA		80		5		80
NPGDA	500				1200	
HDDA		500				500
TMPTA	600					700
DPEHA		600				
イルガキ ュア651	60	60	5	3	65	65
付着性 (残存マス 目/100)	100/100	100/100	50/100	—	60/100	—

[0059] 表1、表2中の略号の意味は次の通りである。IBOA:インボルニルアクリレート、CHA:シクロヘキシリアクリレート、ADP-400:ポリプロピレンジコールジアクリレート(プロピレンオキサイド付加モル数=9モル)、12PGDA:ポリプロピレンジコールジアクリレート(プロピレンオキサイド付加モル数=12モル)、NPGDA:ネオペンチルグリコールジアクリレート、HDDA:ヘキサンジオールジアクリレート、TMPTA:トリメチロールプロパントリアクリレート、DPEHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート。

[0060] なお、比較例2および比較例4においては、樹脂の溶け残りがあったので、未処理OPP(二軸延伸ポリプロピレン)フィルムに塗布しなかった。

請求の範囲

[1] (a) 塩素含有率が15~40質量%の塩素化ポリオレフィン5~35質量部、(b) 脂環式炭化水素系モノ(メタ)アクリレート15~60質量部および(c)ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート5~80質量部を含有し、さらに(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計100質量部に対して、(d) 脂肪族炭化水素系ジ(メタ)アクリレート0~1100質量部および(e)分子内に3~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能性单量体0~600質量部を含有し、さらに(b)成分、(c)成分、(d)成分および(e)成分の合計100質量部に対して、(f) 光重合開始剤1~15質量部を含有してなる紫外線硬化型樹脂組成物。

[2] 塩素化ポリオレフィン(a)が、不飽和カルボン酸成分およびその酸無水物成分から選択される少なくとも1種を0.3~10質量%含有してなる請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

[3] 請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の塗料。

[4] 請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のインキ。

[5] 請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用の接着剤。

[6] 請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィンフィルム、シートまたは成形物用のシール剤。

[7] 請求項1に記載の紫外線硬化型樹脂組成物を有効成分とするポリオレフィン樹脂塗装用のプライマー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08L33/06, C08L33/14, C08F290/06, C09D4/06, C09D5/00, C09D11/00, C09D133/06, C09D133/14, C09J4/02, C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08L33/06, C08L33/14, C08F290/06, C09D4/06, C09D5/00, C09D11/00, C09D133/06, C09D133/14, C09J4/02, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-348498 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims & EP 1260278 A2 & US 2002-193526 A1 & CN 1388186 A & JP 2002-347175 A	1-7
A	JP 6-27976 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims (Family: none)	1-7
A	JP 5-39398 A (NOF Corp.), 19 February, 1993 (19.02.93), Claims (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2005 (07.01.05)

Date of mailing of the international search report
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 17 C08L 33/06, C08L 33/14, C08F290/06, C09D 4/06, C09D 5/00, C09D 11/00, C09D133/06, C09D133/14, C09J4/02, C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 17 C08L 33/06, C08L 33/14, C08F290/06, C09D 4/06, C09D 5/00, C09D 11/00, C09D133/06, C09D133/14, C09J4/02, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-348498 A (日本ペイント株式会社) 2002.12.04, 特許請求の範囲 & EP 1260278 A2 & US 2002-193526 A1 & CN 1388186 A & JP 2002-347175 A	1-7
A	JP 6-279706 A (三菱レイヨン株式会社) 1994.10.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 5-39398 A (日本油脂株式会社) 1993.02.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.2005

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J 8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3455